

溶胀法和粘度法测定氢化丁腈橡胶的溶解度参数

刘广永¹, 刘广革², 刘苏苏¹, 邱桂学¹, Martin Hoch³

[1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 中铁十六局四公司, 北京 101400;

3. 朗盛化学(中国)有限公司, 上海 200040]

摘要:利用溶胀法和粘度法测定氢化丁腈橡胶(HNBR)的溶解度参数, 并与理论计算值进行比较。结果表明:溶胀法与粘度法测定的 HNBR 溶解度参数稍有不同, 且略小于理论计算值;溶解度参数在 $19 \sim 22 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 范围内的溶剂可以有效地溶胀或溶解 HNBR;合适的混合溶剂也可以达到单一溶剂的效果。

关键词:氢化丁腈橡胶;溶解度参数;溶胀法;粘度法

中图分类号:TQ333.7;TQ330.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)07-0435-05

20 世纪 80 年代德国拜耳和日本瑞翁等公司相继成功合成了高性能氢化丁腈橡胶(HNBR), HNBR 经过适当配合可以满足耐燃油和耐热等特殊性能要求, 在汽车和石油工业等领域应用广泛^[1-5]。20 世纪中期 J. H. Hildebrand 提出了橡胶溶解度参数(δ)的概念, 它作为表征物质结构特点的重要参数之一不断地得到扩展与修正, 出现二维、三维甚至四维溶解度参数^[6-9]。 δ 在混合溶剂的选择、聚合物间相容性的预测以及配方设计等领域应用广泛^[10-11]。

本工作采用溶胀法和粘度法对 HNBR 的 δ 进行测定, 分析不同溶剂对 HNBR 的溶胀和溶解行为, 为选择 HNBR 的良溶剂提供可行依据。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号 Therban 3407(丙烯腈质量分数为 0.34), 德国朗盛公司产品;30 种实验室常用溶剂, 均为市售橡胶工业品。

1.2 试验方法

(1)溶胀试验。将 HNBR 进行一定程度的硫化(无填料填充), 然后裁成质量为 1 g 左右的圆形试样;用氯苯对试样进行抽提, 除去其中未交联组分, 真空干燥至质量恒定;称量抽提后的试样质量作为初始质量, 分别在不同溶剂中浸泡至溶胀平

衡, 称量溶胀平衡后的质量。每种溶剂各溶胀 3 个试样, 取有效试样的平均值;最后进行数据处理。

(2)粘度测定。为了使所测定的粘度结果具有可比性, 每种溶剂都溶解质量分数为 0.10 的生胶, 并测定溶解完全后溶液的粘度, 然后进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 溶剂性能及测试结果

30 种实验室常用溶剂的 δ 、溶胀比(单位质量橡胶吸收溶剂的体积, q)、密度及粘度见表 1。

2.2 HNBR 溶解度参数的预测

均聚物聚乙烯(PE)、聚丙烯腈(PAN)和聚丁二烯(PB)的溶解度参数范围分别为 $15.8 \sim 17.1$, $25.6 \sim 31.5$ 和 $16.6 \sim 17.6 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ ^[12]。Therban 3407 的结构中含有 65% 的聚乙烯链段、34% 的丙烯腈链段和 1% 的聚丁二烯链段, 根据线性叠加关系, 预测 HNBR 的最大 δ 和最小 δ 如下:

$$\begin{aligned}\delta_{\min} &= 15.8 \times 65\% + 25.6 \times 34\% + 16.6 \times 1\% \\ &= 19.14 [(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_{\max} &= 17.1 \times 65\% + 31.5 \times 34\% + 17.6 \times 1\% \\ &= 22.0 [(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]\end{aligned}$$

2.3 溶胀比的计算

q 按下式计算:

$$q = \frac{V_a}{W_0} = \frac{(W' - W_0)/\rho_a}{W_0} \quad (1)$$

式中 V_a ——HNBR 试样溶胀平衡时吸收溶剂的体积, mL;

表 1 常用溶剂的基本性能

溶剂	$\delta/$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	$q/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	密度/ ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	粘度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
正己烷	14.9	0.148	0.659	极小
乙醚	15.8	0.598	0.714	极小
十二烷	16.0	0.029	0.750	极小
甲基环己烷	16.0	0.128	0.770	极小
甲基叔丁基醚	16.2	1.200	0.750	极小
碳酸二乙酯	16.7	1.100	0.975	1 600
环己烷	16.8	0.124	0.779	极小
油酸丁酯	17.2	0.046	0.877	极小
乙酸丁酯	17.4	2.500	0.881	1 109
乙二醇二甲醚	17.7	4.642	0.866	801
乙酸乙酯	17.8	2.444	0.900	1 706
二甲苯	18.0	2.566	0.879	1 056
苯甲酸乙酯	18.2	5.800	1.047	7 399
甲苯	18.2	3.400	0.866	850
氯仿	19.0	13.260	1.480	25 415
四氢呋喃	19.4	8.900	0.888	971
氯苯	19.6	9.229	1.105	5 642
环己酮	19.6	8.620	0.803	1 826
苯乙烷	19.9	2.553	0.867	849
二氧杂环	20.5	2.694	1.033	4 359
邻二氯苯	20.5	8.672	1.307	30 768
丁醇	22.1	0.132	0.810	极小
环己醇	22.5	0.050	0.968	极小
丙醇	23.5	0.120	0.785	极小
苯甲醇	23.7	2.285	1.045	4 170
乙二醇单甲醚	24.8	0.242	0.964	极小
乙醇	26.5	0.118	0.789	极小
二甲基亚砷	26.6	0.110	1.100	极小
甲醇	29.7	0.180	0.791	极小
乙二醇	32.9	0.007	1.113	极小

W_0 ——HNBR 试样初始质量, g;
 W' ——HNBR 试样溶胀平衡时的质量, g;
 ρ_a ——溶剂密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

高聚物 δ 与溶剂的 δ 越接近, 交联高聚物的溶胀度越大, 可以将最大溶胀度值对应的溶剂 δ 作为该高聚物的 $\delta^{[13]}$ 。因此, 可用 q 值的变化说明橡胶 δ 的变化。

2.4 q - δ 曲线

HNBR 的 q - δ 变化曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 随着溶剂 δ 的增大, q 呈现先增大后减小趋势(图 1 中虚线)。当溶剂的 δ 过小或过大时都与被测 HNBR 的 δ 相差甚远, 此时 q 较小。在某一溶解度区域 HNBR 的 δ 与溶剂相似, 即出现最大的 q , 可以看出 HNBR 的 δ 范围为 $18.5 \sim 20$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}, 在理论计算值范围之内, 这也在一定程度上说明溶胀法测定聚合物溶解度参数的可

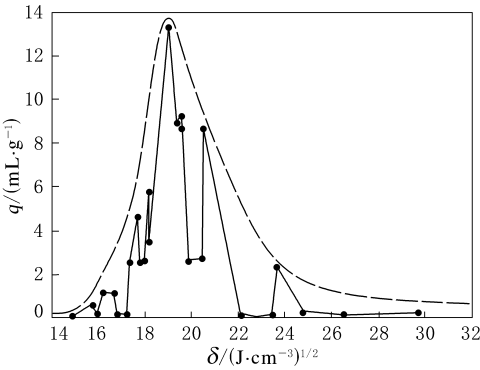


图 1 不同溶剂中 HNBR 的 q - δ 曲线

行性。

2.5 粘度- δ 曲线

粘度随溶剂 δ 的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可见, 随着溶剂 δ 的增大, 橡胶溶液粘度的变化趋势与 q - δ 曲线变化趋势相同, 但其最大粘度对应的溶解度参数区域略有差别, 为 $19 \sim 21$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}, 也在理论计算范围之内。

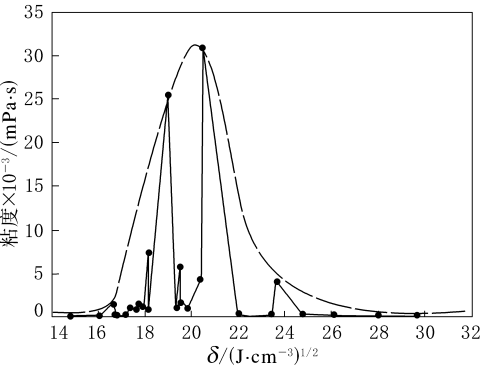


图 2 不同溶剂中 HNBR 的粘度- δ 曲线

由以上结果可以看出, 溶胀法和粘度法测得 HNBR 的 δ 略有差别, 最大 q 和最大粘度的溶剂分别是氯仿和邻二氯苯, 溶胀法和粘度法得到的橡胶 δ 并不总是保持一致, 这与橡胶本身结构和溶剂性质有一定的关系。

2.6 二维 Teas 溶解度参数图

在上述讨论得出的 HNBR 的 δ 范围内, 有些溶剂如苯乙烷和二氧杂环并没有较高的溶胀度。这主要是因为每一种溶剂都有一套三维溶解度参数(见表 2), 只有三维溶解度参数与 HNBR 相似才能较好地溶胀或溶解。苯乙烷的极性和氢键力非常小, 而二氧杂环的氢键力太大, 因此对 HNBR 的溶胀度较小。

表 2 溶剂三维溶解度参数及性质

溶 剂	$\delta_d/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\delta_p/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\delta_h/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	f_d	f_p	f_h	粘度/(mPa · s)
正己烷	14.9	0	0	1.000	0	0	极小
乙醚	14.5	2.9	5.1	0.644	0.129	0.227	极小
十二烷	16.0	0	0	1.000	0	0	极小
甲基环己烷	16.0	0	0	1.000	0	0	极小
甲基叔丁基醚	14.8	4.3	5.0	0.614	0.178	0.207	极小
碳酸二乙酯	15.1	6.3	3.5	0.606	0.253	0.141	1 600
环己烷	16.8	0	0.2	0.988	0	0.012	极小
油酸丁酯	16.3	3.7	4.2	0.674	0.153	0.174	极小
乙酸丁酯	15.8	3.7	6.3	0.612	0.143	0.244	1 109
乙二醇二甲醚	15.4	6.3	6.0	0.556	0.227	0.217	801
乙酸乙酯	17.8	0.6	1.4	0.899	0.030	0.071	1 706
二甲苯	17.8	1.0	3.1	0.813	0.046	0.142	1 056
苯甲酸乙酯	15.8	5.3	7.2	0.558	0.187	0.254	7 399
甲苯	18.0	1.4	2.0	0.841	0.065	0.093	850
氯仿	17.8	3.1	5.7	0.669	0.117	0.214	25 415
四氢呋喃	16.8	5.7	8.0	0.551	0.187	0.262	971
氯苯	19.0	4.3	2.0	0.751	0.170	0.079	5 642
环己酮	17.8	6.3	5.1	0.610	0.216	0.175	1 826
苯乙烷	17.9	6.2	6.0	0.595	0.206	0.199	849
二氧杂环	19.0	1.8	7.4	0.674	0.064	0.262	4 359
邻二氯苯	19.2	6.3	3.3	0.667	0.219	0.115	30 768
丁醇	16.0	5.7	15.8	0.427	0.152	0.421	极小
环己醇	17.4	4.1	13.5	0.497	0.117	0.386	极小
丙醇	15.8	6.1	16.4	0.413	0.159	0.428	极小
苯甲醇	18.4	6.3	13.7	0.479	0.164	0.357	4 170
乙二醇单甲醚	16.2	9.2	16.4	0.388	0.220	0.392	极小
乙醇	15.8	8.8	19.4	0.359	0.200	0.441	极小
二甲基亚砷	18.4	16.4	10.2	0.409	0.364	0.227	极小
甲醇	15.1	12.3	22.3	0.304	0.247	0.449	极小
乙二醇	17.0	11.0	26.0	0.315	0.204	0.481	极小

注： δ_d —溶解度参数色散力分量， δ_p —溶解度参数极性力分量， δ_h —溶解度参数氢键力分量， f_d —溶解度参数色散力分量所占比例， f_p —溶解度参数极性力分量所占比例， f_h —溶解度参数氢键力分量所占比例。

为了利用溶剂的三维溶解度参数说明某些在所测 δ 范围内的不良溶剂,使测试结果更加准确可靠,作二维 Teas 溶解度参数图。Teas 图是一个正三角形,其中 3 个边分别为 f_d , f_p 和 f_h ,如图 3 所示,其中 $f_d = \delta_d/(\delta_d + \delta_p + \delta_h)$, $f_p = \delta_p/(\delta_d + \delta_p + \delta_h)$, $f_h = \delta_h/(\delta_d + \delta_p + \delta_h)$ 。

图 3 描述了表 2 中每种溶剂的相对位置,根据每种溶液的粘度大小可以作出一个橡胶溶解度参数区域,在这个区域内的溶剂或者溶剂混合物能够有效地溶解 HNBR,且距区域中心越近,得到的橡胶溶液的粘度越大。可以根据这个溶解度参数区域方便地找到合适的溶剂,并得到合适的橡胶溶液粘度。

Teas溶解度参数图的另一个重要用途是可

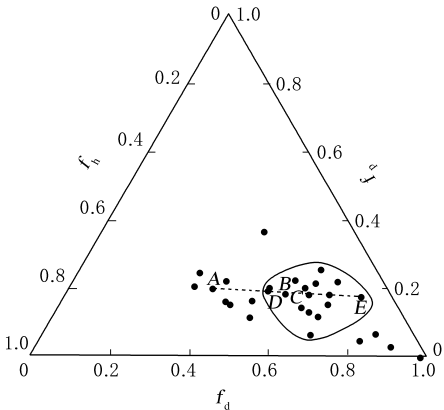


图 3 溶剂的 Teas 溶解度参数图

以用来选择合适的混合溶剂。当某一溶剂有毒或价格昂贵时,通常选择混合溶剂替代该溶剂达到

相同的性质。例如,寻找到区域边界 D 点处的溶剂需要做大量工作,如果用混合溶剂替代 D 点则非常方便。经过 D 点作一条直线(任意方向),假设该直线经过乙醇(A 点),同时也经过四氢呋喃(B 点),可以分别测量出 D 点到 A 点和 C 点的距离,从而以四氢呋喃和乙醇组成的混合溶剂替代 D 点,混合溶剂中四氢呋喃与乙醇的体积比等于 D 点到 A 点的距离与 D 点到 C 点的距离之比。如果继续延长直线经过乙酸乙酯(C 点)和氯苯(E 点),则同样可以得到 A 点和 C 点以及 A 点和 E 点特定体积比的混合溶剂,使其达到 D 点处的性质。经试验测定, A 和 B 、 A 和 C 以及 A 和 E 在 D 点处的混合溶剂溶解 HNBR 得到的溶液粘度分别为 845, 847 和 851 mPa·s。

2.7 混合溶剂溶胀比曲线

为验证溶胀法求得的 HNBR 溶解度参数的准确性,选择乙醇/正己烷、二甲基亚砜/二甲苯和乙醇/正己烷/二甲苯 3 种混合溶剂对 HNBR 进行溶胀试验,将 HNBR 的 q 对混合溶剂总的溶解度参数作图。其中,混合溶剂的溶解度参数可以通过线性叠加关系求得,即

$$\delta_{\min} = \sum_{i=1}^n \phi_i \delta_i \quad \sum_{i=1}^n \phi_i = 1$$

式中, ϕ_i 和 δ_i 分别为第 i 组分溶剂的体积分数和溶解度参数。

2.7.1 乙醇/正己烷混合溶剂

不同体积比的乙醇/正己烷混合溶剂的 δ_t 对应的 HNBR 的 q 变化趋势如图 4 所示。由图 4 可以看出,当混合溶剂的 δ_t 为 19~21 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2} 时, HNBR 的 q 最大。

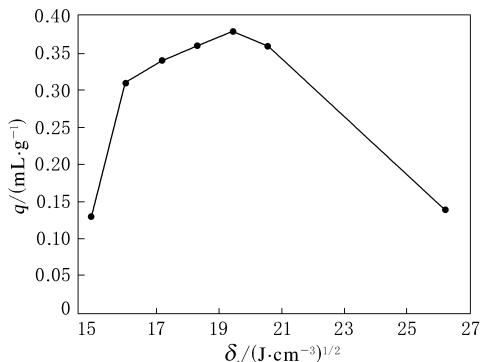


图 4 乙醇/正己烷混合溶剂中 HNBR 的 q - δ_t 曲线

2.7.2 二甲基亚砜/二甲苯混合溶剂

不同体积比的二甲基亚砜/二甲苯混合溶剂的 δ_t 对应的 HNBR 的 q 变化趋势如图 5 所示。由图 5 可以看出,当混合溶剂的 δ_t 为 20~21 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2} 时, HNBR 的 q 最大。

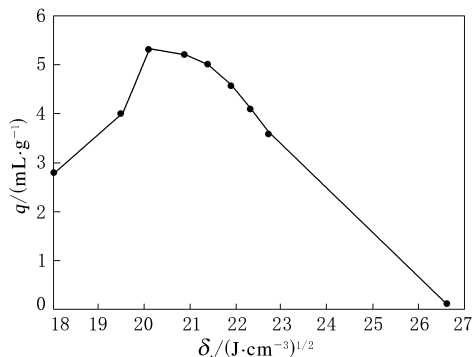


图 5 二甲基亚砜/二甲苯混合溶剂中 HNBR 的 q - δ_t 曲线

2.7.3 乙醇/正己烷/二甲苯混合溶剂

不同体积比的乙醇/正己烷/二甲苯混合溶剂的 δ_t 对应的 HNBR 的 q 变化趋势如图 6 所示。由图 6 可以看出,当混合溶剂的 δ_t 为 20~21 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2} 时, HNBR 的 q 最大。

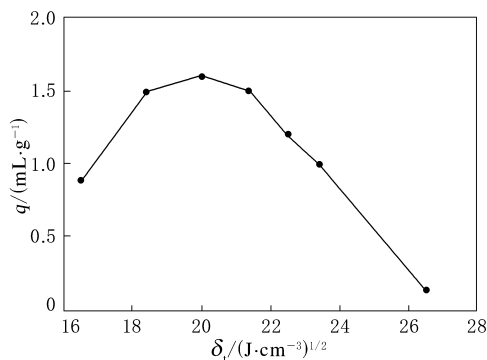


图 6 乙醇/正己烷/二甲苯混合溶剂中 HNBR 的 q - δ_t 曲线

以上结果均与理论预测值和试验值一致,说明溶胀法测试 HNBR 的溶解度参数是可行的。

3 结论

(1) HNBR 溶解度参数的测定值及范围略小于其理论预测值。

(2) 溶胀法和粘度法测定 HNBR 的溶解度参数值略有不同,溶胀法中 HNBR 在氯仿中得到最大溶胀度,而在粘度法中在邻二氯苯中得到最大粘度。

(3) Teas 二维溶解度参数图中, 利用 HNBR 的溶解度参数区域可以方便地寻找目标溶剂。

(4) 溶解度参数在 $19 \sim 22 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 范围内的溶剂可以有效地溶胀或溶解 HNBR。

(5) 合适的混合溶剂配比可以替代有毒或昂贵的单一溶剂, 并达到相同的效果。

参考文献:

- [1] Klingerder R C. 高强度饱和丁腈橡胶的研究与应用[J]. 龙志庭, 译. 橡胶丛译, 1992(4): 7.
- [2] 张防, 郭强. 氢化丁腈橡胶及其应用研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(2): 54-57.
- [3] 陈士朝. 氢化丁腈橡胶的结构与性能[J]. 橡胶工业, 1992, 39(10): 628-633.
- [4] Claus W, Klaus R, Hans R W. Therban—The High Performance Elastomer for the New Millennium[J]. Macromolecular Material and Engineering, 2001, 286(11): 657-662.
- [5] Kenneth W D. Power Transmission Belt Performance and Failure [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(3): 619-636.

- [6] Hildebrand J H, Scott R L. The Solubility of Nonelectrolytes [M]. 3rd. New York: Reinhold, 1950.
- [7] Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter-key to Paint Component Affinities. III. Independent Calculation of the Parameters Components [J]. Journal of Paint Technology, 1967, 39(511): 511-514.
- [8] Bagley E B, Nelson T P, Scigliniano J M. Three-dimensional Solubility Parameters for the Relationship to Internal Pressure Measurements in Polar and Hydrogen Bonding Solvent [J]. Journal of Paint Technology, 1971, 43(12): 35.
- [9] 刘国杰, 黑恩成, 史济斌. 一个新的溶解度参数[J]. 化工学报, 1994, 45(6): 665-672.
- [10] Hansen C M. Polymer Additives and Solubility Parameters [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(2): 109-112.
- [11] 游长江, 石小华. 溶解度参数预测共混物的相容性[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 162-165.
- [12] D W Van Krevelen. Properties of Polymers [M]. 3rd. Netherlands: Elsevier, 1997.
- [13] 张军. 高聚合度聚氯乙烯分子表征 [D]. 南京: 南京化工学院, 1993.

收稿日期: 2013-01-03

朗盛亚洲最现代化丁基橡胶 工厂在新加坡投产

中图分类号: TQ333.6 文献标志码: D

2013 年 6 月 4 日, 朗盛隆重庆祝其位于新加坡裕廊岛的丁基橡胶 (IIR) 工厂如期竣工投产。该工厂占地面积 15万 m^2 , 投资约 4 亿欧元, 年产能达 10 万 t, 生产高品质溴化丁基橡胶 (BIIR) 及普通 IIR, 是亚洲最先进的橡胶工厂。

朗盛在加拿大萨尼亚和比利时兹韦恩德雷赫特设有 IIR 工厂, 新加坡 IIR 工厂的投产标志着其在三大洲都拥有了技术先进的工厂, 充分显示了其全球运营能力。新加坡 IIR 工厂已于 2013 年第 1 季度投入运营, 并在逐渐扩大生产。商业化生产将于 2013 年第 3 季度开始。预计将在 2015 年实现满负荷生产。

新加坡 IIR 工厂是朗盛历史上最大单笔投资的项目, 这充分显示了亚洲市场的重要地位。朗盛管理董事会主席贺德满博士在投产庆典上表示, 朗盛始终着眼于长远考虑和行动, 这项投资展示了朗盛对机动化未来的关注。

据预测, 未来几年, IIR 市场的平均增幅达 5%, 增长动力主要源自不断扩大的机动化趋势, 尤其是亚太地区 (增幅将达 6%)。朗盛 IIR 年产

能已达 40 万 t, 轮胎用 IIR 占朗盛 IIR 总销售量的 3/4, 其中 50% 来自亚太地区, 而中国占其中的一半。中国和印度经济的快速发展, 使这两个国家未来 15 年乘用车的保有量有望翻 3 倍。此外, 在中国和印度, 越来越多的载客和载货汽车装配子午线轮胎或无内胎子午线轮胎, 将促使商用汽车领域发生变革。采用 BIIR 制造的内衬层使轮胎充气压力保持持久, 从而节约燃料并减少二氧化碳排放。

正在进行中的研究便是将 BIIR 应用于轮胎胎面。试验表明, 采用 BIIR 的胎面, 在不影响轮胎滚动阻力的情况下, 可以提高湿抓着性能与湿制动相关联的使用性能。

IIR 的生产过程高度复杂, 现有的 IIR 生产工艺已经升级, 而新加坡工厂使用了全新工艺。该工厂投资总额的约 10% 用于环保技术开发。例如, 在生产过程中显著减小蒸汽用量, 进而降低能耗; 过程产生的化学混合物经过先进的热废气装置处理, 对环境不产生影响。

丁基橡胶业务部隶属于朗盛高性能聚合物板块, 该板块 2012 财政年度的销售总额达 52 亿欧元。

(本刊编辑部 黄丽萍)